

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085165

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-267679 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 04.09.2000 (72)Inventor : MADATHIL JOSEPH K  
MASON MAX GARRETT  
TANG CHING WAN

(30)Priority

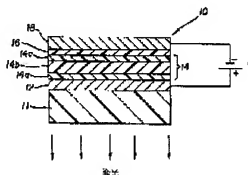
Priority number : 99 387402 Priority date : 02.09.1999 Priority country : US

### (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the efficiency of the electron injection property of an organic EL device.

**SOLUTION:** This organic electroluminescent device has a layered structure including an anode 12, an organic hole transporting layer 14a coming into contact with the anode, an organic luminescent layer 14b making contact with the hole transporting layer 14a on one side, an organic electron transporting layer 14c coming into contact with the second face of the luminescent layer 14b, an electron injecting layer 16 coming into contact with the electron transporting layer 14c, and a cathode 18 coming into contact with the electron injecting layer 16. The electron injecting layer 16 contains aluminum and at least one kind of alkaline metal halide or at least one kind of alkaline earth metal halide.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願2000-267679(P2000-267679)	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ チェスター、ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成12年9月4日(2000.9.4)	(72) 発明者	ジョセフ ケイ、マダデル アメリカ合衆国、ニューヨーク 14621、 ロチェスター、レセスターシャー ロード 164
(31) 優先権主張番号	0 9 / 3 8 7 4 0 2	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(32) 優先日	平成11年9月2日(1999.9.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

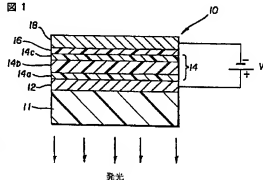
## (54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセント装置

## (57) 【要約】

【課題】 有機EL装置の電子注入性の効率化を図ること。

【解決手段】 アノード、前記アノードと接している有機正孔輸送層、片面が前記正孔輸送層と接している有機発光層、前記発光層の第二面と接している有機電子輸送層、前記電子輸送層と接している電子注入層、及び前記電子注入層と接しているカソードを含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセント装置。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) アノード、

- b) 前記アノードと接している有機正孔輸送層、
- c) 片面が前記正孔輸送層と接している有機発光層、
- d) 前記発光層の第二面と接している有機電子輸送層、
- e) 前記電子輸送層と接している電子注入層、及び
- f) 前記電子注入層と接しているカソードを含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセント装置。

【請求項2】 前記電子注入層が、

- a) 前記有機電子輸送層と接しているアルカリ金属ハロゲン化合物又はアルカリ土類金属ハロゲン化合物の層、及び
- b) アルミニウムの層を含んでなる、請求項1に記載の有機エレクトロルミネセント装置。

【請求項3】 a) 透光性基材、

- b) 前記基材の片面上に配置された透光性カソード、
- c) 片面が前記カソードと接している電子注入層、
- d) 前記電子注入層の第二面と接している有機電子輸送層、
- e) 片面が前記電子輸送層と接している有機発光層、
- f) 前記発光層の第二面と接している有機正孔輸送層、及び
- g) 前記正孔輸送層と接している光反射性アノード、を含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物とを含有し、さらに前記電子注入層の厚さが2ナノメートル未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネセント装置。

【請求項4】 a) 透光性基材、  
b) 前記基材の片面上に配置された透光性アノード、  
c) 前記アノードと接している有機正孔輸送層、  
d) 片面が前記正孔輸送層と接している有機発光層、  
e) 前記発光層の第二面と接している有機電子輸送層、  
f) 前記電子輸送層と接している電子注入層、及び  
g) 前記電子注入層と接している光反射性カソード、を含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物とを含有し、さらに前記電子注入層の厚さが2ナノメートル未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネセント装置。

【請求項5】 a) 透光性基材、

- b) 前記基材の片面上に配置された透光性アノード、
- c) 前記アノードと接している有機正孔輸送層、
- d) 片面が前記正孔輸送層と接している有機発光層、
- e) 前記発光層の第二面と接している有機電子輸送層、
- f) 前記電子輸送層と接している電子注入層、及び
- g) 前記電子注入層と接している光反射性カソード、を含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物とを含有し、さらに前記電子注入層の厚さが2ナノメートル未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネセント装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般にエレクトロルミネセント (E.L.) 装置に、より具体的には、効率的な電子注入層を提供する層状構造を有する有機E.L.装置に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセント (E.L.) 装置は、有機発光装置とも呼ばれ、電極間に印加される電位差に応じて発光する有機発光構造体 (有機E.L.媒体とも呼ばれる) によって分離された間隔を置いて並べられた電極を含む。近年、好適な有機E.L.装置が薄膜付着法の採用により構築されている。装置支持体としてアノードを使用し、薄膜の一つ又は組合せとして有機E.L.媒体を付着させ、その後同様に薄膜付着物としてカソードを付着形成させる。このように、アノード構造体から出発して、薄膜付着法により有機E.L.装置の活性構造体の全体を形成させることができる。薄膜付着法により形成された有機E.L.媒体及びカソード構造体を含む有機E.L.装置の例が、譲受人共通の米国特許第4,356,429号、同第4,539,507号、同第4,720,452号及び同第4,769,292号に記載されている。

【0003】当該技術分野では、有機E.L.装置の十分許容できる安定なアノードを構築することに困難さはほとんどないが、カソードの構築は大きな検討事項であった。カソード材料の選定においては、電子注入効率が最も高い材料と、安定性が最も高い材料との間でバランスをとる必要がある。電子注入効率が最も高い材料はアルカリ金属を用いると得られるが、不安定なため便利に使用できない。他方、安定性が最も高い材料は、電子注入効率に限界がある。

【0004】許容できる電子注入効率と許容できる耐腐蝕安定性を両立するカソードを具備した有機E.L.装置を提供するため、譲受人共通の米国特許第4,885,211号では、カソードの (原子基準で) 50%以上が仕事関数4.0eV未満の金属で占められている金属混合層物からなるカソードの形成法を教示している。譲受人共通の米国特許第5,047,687号は、少なくとも一種がアルカリ金属以外の低仕事関数金属である複数の金属を含有するカソードを使用することについて教示している。

【0005】譲受人共通の米国特許第5,677,572号に、N型半導体の上の二層系電極が記載されている。この電極には、当該半導体と接している非導電層及び当該非導電層と接している導電層が含まれる。非導電層の材料及び厚さは、二層が半導体への低抵抗接面を形成し、かつ周囲腐食に対して許容できる安定性を有する二層を提供するように選定される。より詳細には、米国特許第5,677,572号は、二層系電極の非導電層をアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物又は酸化物からなる群より選ぶことができ、また導電層を元素金属、金属合金、窒化物、硫化物及び酸化物からなる群より選ぶことができると教示している。この非導電層の厚さは0.3〜5.0ナノメートル (nm) の範囲にある。

【0006】米国特許第5,429,884号に、透明アノードと、正孔運搬層と、発光層と、第一金属リチウ

ム及び安定化用第二金属アルミニウムからなる合金系カソードとを有する有機エレクトロルミネセント要素であって、当該合金領域内の第一金属リチウムの濃度を、合金系カソードと有機層との界面から所定の厚さ範囲内で制御したものが記載されている。第二の実施態様では、合金系カソードの第一金属がストロンチウムであり、安定化用第二金属がマグネシウムである。

【0007】 上述の開示事項からわかるように、電極からN型半導体層への電子注入を改良するため、またこのような電極の有機E L装置における安定性を高めるために、相当な努力が行われている。

【0008】 上記引用文献の開示事項とは対照的に、譲受人共通の米国特許第4, 885, 211号、同第5, 047, 687号及び同第5, 677, 572号並びにNaniki等の米国特許第5, 429, 884号は、電極の第一電子注入成分がN型半導体と接しており、そして電極の第二成分が、(米国特許第5, 429, 884号の装置の場合のように) 当該第一成分の安定化、又は(米国特許第5, 677, 572号の二層系電極の場合のように) 非導電性第一成分への導電性の付与、のどちらかに働く、そのような電子注入電極に向けられているようである。別言すれば、米国特許第4, 885, 211号及び同第5, 047, 687号に記載のカソードは、低仕事関数金属と高仕事関数金属との混合物又は合金であって、当該混合物又は合金がN型有機半導体の表面からカソードの上面までカソード全体にわたり均一に拡がっているものを含むが、他方、米国特許第5, 677, 572号の二層系電極のN型半導体と接している非導電層は界面から厚さ0.3〜5.0nmの範囲に拡がっており、また米国特許第5, 429, 884号のカソードの合金領域は有機発光層から厚さ0〜150nm(0nmを除く)の範囲に拡がっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 当該技術分野の専門家の間では、寸法が原子レベルという薄さの場合もある界面層からの電子注入過程についての理解を深めるため、半導体表面と接している極薄層が、現在進行中の議論の主題となっている。本発明の目的は、有機E L装置の電子注入性の効率化を図ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、a) アノード、

- b) 前記アノードと接している有機正孔輸送層、
- c) 片面が前記正孔輸送層と接している有機発光層、
- d) 前記発光層の第二面と接している有機電子輸送層、
- e) 前記電子輸送層と接している電子注入層、及び
- f) 前記電子注入層と接しているカソードを含んでなる層状構造を有し、前記電子注入層がアルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物とを含有すること

を特徴とする有機エレクトロルミネセント(E L)装置により達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】 装置カソードと有機電子輸送層との間に本発明の電子注入界面を形成させた有機E L装置を製造して作動させると、以下の利点が得られる。すなわち、電子注入の効率化、電界発光効率の向上、装置駆動電圧の低下、装置の保存時及び動作時の長期安定性の向上、並びに、電子注入層の構造が極薄(2nm未満)であるため、これまでアノード誘発用制限されていたカソード材料をはじめとする、電子注入層の上にカソードを形成するための材料の選択肢の増加、である。電子注入層は十分に透光性であり、よって化学的及び耐環境的に安定な光透過性材料で形成された透光性カソードを介して装置から発光させることが可能である。本発明は、電子注入層のアルミニウム成分とアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分とを同時に付着させてもよいし、代わりに逐次付着させて薄層の重なり(各薄層の厚さは1nm未満である)を形成させてもよいという点で、電子注入層の成形に融通性を許容するものである。

【0012】 図面はもちろん概略的なものである。有機E L装置の個々の層は非常に薄く、また各層間の厚さの差も極めて小さいため、適宜に比例させて拡大縮小することができないからである。

【0013】 後述する本発明の四つの主要実施態様(図1〜4)の詳細な説明においては、図面の解釈の容易化及び図示の簡略化のため、同等な部分及び機能が同等な部分には対応する番号を割り当てた。したがって、本発明による有機E L装置のすべての実施態様に共通する特徴については図1を参照しながら詳述し、他方、四つの実施態様の間の主要な相違点を強調する。

【0014】 図1において、有機E L装置10は透光性基材11を有し、その上に透光性アノード12が配置されている。アノード12の上には有機発光構造体14が形成されている。有機発光構造体14は、順に、有機正孔輸送層14a、有機発光層14b及び有機電子輸送層14cを含む。電子輸送層14cの上に電子注入層16が設けられ、そして電子注入層16の上に光反射性カソード18が形成されている。アノード12とカソード18の間に、アノードの電位がカソードに対して正となるように電位差Vを印加すると、カソード18が電子注入層16に電子を注入し、すると順繰りに電子注入層16がE L媒体構造体14の有機電子輸送層14cに電子を注入する。電子は、有機N型半導体である電子輸送層14cを通過し、さらに、これも電子を輸送することができ発光層14bを通過する。同時に、正孔(正電荷担体)がアノード12から有機正孔輸送層14aに入力され、これを通過する。層14aと層14bの界面又はその付近で電子と正孔が再結合する。このような再結合により、図1に示したように、エネルギーが光として放出

され、透光性アノード12と透光性基材11を介して発光されて観察者に観察される。カソード18のクロスハッチはカソードが光反射性であることを示すためであり、カソードは光学的に不透明であってもよい。

【0015】透光性基材11はガラス、石英又はプラスチック材で構築することができ、アノード12は、透光性且つ導電性の金属酸化物、例えば、酸化インジウム、酸化錫又はインジウム錫酸化物（ITO）の一種又は組合せで構築することが好ましい。本明細書中の用語「透光性」は、議論中の層又は要素が、受けた少なくとも一波長の光の50%超を、好ましくは100nmの間隔にわたって透過することを意味する。有効な正孔注入電極として機能するためには、アノード12は、4.0eVを超える仕事関数を有する必要がある。ITOは、約4.7eVの仕事関数を有し、基板上で容易且つ一体的に形成され、そして化学的に且つ環境的に安定であると共に、耐動作性も実質的なものである。

【0016】有機EL媒体構造体（有機発光構造体ともいう）14は、正孔輸送層14a、発光層14b及び電子輸送層14cを逐次蒸着することにより構築することが好ましい。先に引用した譲受人共通の米国特許第4,539,507号の教示に従えば、正孔輸送層14aは少なくとも一種の芳香族第三アミンを含有することが好ましい。

【0017】有機発光層14bと有機電子輸送層14cは、両方とも、電子輸送性を有し且つ薄膜を形成し得る有機材料を蒸着することによって構築される。このように、発光層14bと電子輸送層14cはどちらも電子輸送性有機材料の一種又は組合せから構築することができ、さらに発光層14bには、正孔-電子再結合に応じて光を発することができ色素を含有させる。

【0018】有機EL装置10の電子輸送層及び発光層を形成するのに用いられる特に好適な薄膜形成材料は、オキシニン自身（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンともいう）のキレートをはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物である。このような化合物は、高レベルの成分を示すと共に、薄膜形状で容易に形成される。

【0019】正孔-電子再結合に応じて光を発することができ色素を発光層14bに内蔵させることにより、発光層14bからの発光波長を変更することが可能であり、場合によっては、有機EL装置の動作時安定性を高めることも可能である。先に引用した譲受人共通の米国特許第4,769,292号から、各種色素から選ばれた色素を電子輸送ホスト材料に分子レベルで分散させたものを含有する内部接合型有機EL装置が記載されている。

【0020】有機EL媒体構造体14を形成する好適な活性材料は、それぞれフィルム形成性材料であって真空蒸着可能なものである。EL媒体構造体14の有機層の

個々の層厚は10〜200nmの好適な範囲にある。一般に、有機EL媒体構造体の全体厚は約100nm以上であることが必要である。

【0021】まったく意外なことに、アルミニウムと少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物との混合物を含んでなる厚さ2nm未満の極薄層が、カソード18を付着する前に有機電子輸送層14cの上に蒸着された場合に、効率的な電子注入層16を形成することが見い出された。さらに予備的な知見から、有機電子輸送層14cの上にアルミニウムの薄層を蒸着してからアルカリ金属ハロゲン化合物又はアルカリ土類金属ハロゲン化合物の薄層を逐次蒸着するか、その反対に、有機電子輸送層14cの上にアルカリ金属ハロゲン化合物又はアルカリ土類金属ハロゲン化合物の薄層を形成してからアルミニウムの薄層を形成することによって有効な電子注入層16が得られることが示された。二種の薄層を逐次蒸着する場合に有効な電子注入層16を得るためには、各薄層の厚さを1nm未満にすることで十分であることが認められた。全体の厚さが2nm未満であると、電子注入層16は透光性の層になる。

【0022】具体的に、好適なアルカリ金属ハロゲン化合物はフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム及びフッ化セシウムであり、また好適なアルカリ土類金属ハロゲン化合物はフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム及びフッ化バリウムである。本発明は、少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物又は少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物を、上記アルミニウムと共に、電子注入層16に含めることを企図する。

【0023】上述したように、有機電子輸送層24cは金属キレート化オキシノイド化合物（ここでは金属キレートという）であることが好ましい。別法として、有機電子輸送層14cを、金属キレート形成性化合物の層の自由表面に金属源（特に金属蒸気源）を設けたときに、少なくとも厚さ寸法の一部を通して金属キレートを形成し得る金属キレート形成性化合物から形成させることができる。

【0024】上述したように、図1の透光性アノード12はITOで構築することが好ましい。その他の透光性アノードを、アルミニウム又はインジウムをドーブした酸化亜鉛、酸化錫、マグネシウムインジウム酸化物、ニッケルタンタルステン酸化物又はカドミウム酸化物から製作してもよい。図1の光反射性カソード18は、光反射性元素金属又は光反射性金属合金とすることができ、電子注入層16が有機電子輸送層14cに電子を効果的に注入するため、カソードを形成するための反射性元素金属又は反射性金属合金の選択数に、反射性を示し且つ装置10の保存及び動作に際して物理的にも化学的にも安定である材料を含めることができるようになる。

実際、電子注入層 16 が存在しなければ当該装置のアノードに適した材料としてしか考えられ得なかつた光反射性元素金属又は金属合金のカソードが、本発明により具体的に企図される。

【0025】有機 E L 装置 10 は、アノード 12 とカソード 18 の間に、アノードの電位がカソードに対して正となるように電源 V がドライヴ信号 (dry signal) を印加するとすぐに発光する。

【0026】図 2 において、本発明による有機 E L 装置 20 の第二の実施態様は、透光性カソード 28 を通して発光するものであり、アノード 22 はクロスハッチで図示したように光反射性である。基材 21 は金属、半導体 (例、シリコン) 又はセラミック基板であることができる。基材は、本構成では光学的に不透明であってもよい。電子注入層 26 は、有機 E L 媒体構造体 24 の有機電子輸送層 24 c とカソード 28 との間に配置される。有機 E L 装置 20 のその他の特徴及び機能はすべて、先に図 1 のアノード 12 の構成について説明したカソード 28 を構築する際に選ばれた透光性材料の選択をはじめとし、図 1 を参照して説明した特徴及び機能と実質的に同一である。

【0027】ここで図 3 を参照する。有機 E L 装置 30 の第三の実施態様は、透光性基材 31 の片面上に透光性カソード 38 を有する。電子注入層 36 がカソード 38 の上であり且つ有機 E L 媒体構造体 34 の有機電子輸送層 34 c と接している。有機 E L 媒体構造体 34 の最上層の有機正孔輸送層 34 a は光反射性アノード 32 と接している。装置 30 は、アノード 32 とカソード 38 の間に、アノードがカソードに対して正にバイアスされるように電源 V がドライヴ信号を印加すると発光する。

【0028】有機 E L 装置 30 及び図 1 の装置 10 は、それぞれ透光性基材 31 及び 11 を通して発光するものであるが、装置 30 の層状構造の構成及び配置は、図 1 の装置 10 の層状構造と比較すると、反転していることに留意されたい。

【0029】透光性カソード 38 は、先に図 1 の装置 10 のアノード電極 12 の構成に関連して説明した導電性且つ透光性の酸化物から構築することができる。これは、電子注入層 36 が、仕事関数が 4 eV よりも高い材料で構築されたカソードから有機電子輸送層 34 c への高い電子注入効率を提供するからである。

【0030】図 4 を参照する。有機 E L 装置 40 は本発明による装置の第四の実施態様である。ここでは、アノードと光反射性カソード 48 の間に適当なドライヴ電圧 V が印加されると、透光性アノード 42 を通して発光が起こる。先に図 2 の有機 E L 装置 20 に関連して説明したように、基材 41 は金属製、半導体型又はセラミック材料製であることができ、また基材 41 は光学的に不透明であってもよい。カソード 48 は光反射性元素金属又は光反射性金属合金で適当に構築される。透光性アノード

42 は、上述した導電性且つ透光性の金属酸化物のいずれかで構築される。

【0031】ここで図 5 (A)、(B) 及び (C) を参照する。図 3 の装置 30 の電子注入層 36 の拡大断面図を、透光性カソード 38 及び有機電子輸送層 34 c の一部と共に図示する。図 5 (A) において、極薄 (2 nm 未満) の電子注入層 36 は、アルミニウム (36 a) と特定のアルカリ金属ハロゲン化物又は特定のアルカリ土類金属ハロゲン化物 (36 h) との原子レベルの規模の混合物を含んでなる。この層 36 は、アルミニウムと各ハロゲン化物とを、個別に制御された複数の蒸着源から、又は単一の複合蒸着源から、同時蒸着することにより形成されたものである。アルミニウムとアルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ土類金属ハロゲン化物との原子レベルの混合物を、「36 a + 36 h」で表示する。

【0032】図 5 (B) では、アルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ土類金属ハロゲン化物の極薄 (1 nm 未満) 層 36 h をカソード 38 の上に蒸着し、次にアルミニウムの極薄 (1 nm 未満) 層 36 a を蒸着し、その後有機電子輸送層 34 c を蒸着することにより、同等に効率的な電子注入層 36 を得ることができる。想定した境界線 37 は、電子注入層 36 を形成するために用いられる逐次蒸着プロセスを示すためだけのものであって、それぞれが原子単層の 2~3 層分に相当する厚さを有する逐次蒸着された薄層の間を明確に区別する境界を表すものではない。

【0033】図 5 (C) では、カソード 38 の上に、まずアルミニウムの極薄 (1 nm 未満) 層 36 a を蒸着し、次にアルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ土類金属ハロゲン化物の極薄 (1 nm 未満) 層 36 h を蒸着し、その後有機電子輸送層 34 c を蒸着することにより、効率的な電子注入層 36 を得ることができる。上述のように、想定した境界線 37 は、薄層の逐次蒸着を示すためだけのものであって、これらの薄層間を明確に区別するものではない。図 5 (A)、(B) 及び (C) に略示した効率的な電子注入層 36 の形成法は、上述した本発明による装置の各実施態様における電子注入層の形成に対して同等に適用することができる。

【0034】本発明は、アルミニウム蒸着物と、二種以上のアルカリ金属ハロゲン化物蒸着物、例えば、フッ化リチウム蒸着物及びフッ化セシウム蒸着物、とを含んでなる厚さ 2 nm 未満の電子注入層を企図するものである。同様に、本発明は、アルミニウム蒸着物と、二種以上のアルカリ土類金属ハロゲン化物蒸着物、例えば、フッ化マグネシウム蒸着物及びフッ化ストロンチウム蒸着物、とを含んでなる効率的な電子注入層を企図するものでもある。

【0035】電子注入層を形成する場合、当該層は、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム及びフッ化セシウムの中から選ばれた少

なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物とアルミニウムを含むか、代わりに、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム及びフッ化バリウムの中から選ばれた少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物とアルミニウムを含む。バルク形又は結晶形では、上記の好ましいアルカリ金属フッ化物又はアルカリ土類金属フッ化物は電気絶縁体である。すなわち、これらの材料はバルク形では非導電性である。さらに、バルク形又は結晶形では、アルミニウムと当該アルカリ金属フッ化物のいずれか又は当該アルカリ土類金属フッ化物のいずれかとの間の化学反応は、熱力学的に起こりにくいと考えられる。しかしながら、図5(A)、

(B)及び(C)に示したいずれの方法でも効率的な電子注入層が形成されたことから、極薄層の層成分間に化学的及び/又は物理的な相互作用があることが示唆される。

【0036】

【実施例】本発明のE.L装置を以下のように構築した。

1. 予めITO層をパターン化しておいたガラス基板を市販のガラス板洗浄ツールで徹底的に洗浄した後、ITO表面に酸化的プラズマ処理を施した。

2. ITO基板の上に真空蒸着法により正孔輸送層(NPB)及び電子輸送/発光層(ALq)を含む有機E.L媒体を逐次蒸着した。個々の層厚は約0.7ナノメートルであった。

3. 有機E.L媒体の上に真空蒸着法によりLiF層及びA1層を含む電子注入層を蒸着した。LiFについては、蒸着用加熱要素を抵抗加熱型タンタルポートとした。A1については、当該加熱要素を電子ビーム源又は抵抗加熱型タンクステンポートのいずれかとした。蒸着速度は、LiF層及びA1層のいずれについても、典型的に0.05〜0.1ナノメートル/秒とした。

4. 電子注入層の上に真空蒸着法により抵抗加熱型タンタルポートを用いてカソード金属(Ag)層を蒸着した。この層の厚さは100ナノメートルのオーダーとした。

5. E.L装置の有効面積は0.1cm<sup>2</sup>とした。

表1に、電子注入層構成の異なる各種E.L装置の特性を比較した。

【0037】

【表1】

表1. 有機E.L装置の特性

例	電子注入層の厚さ (nm)		EL(2mA/cm <sup>2</sup> の場合)			EL(100mA/cm <sup>2</sup> の場合)		
	LiF	Al	電圧 (V)	L (cd/A)	Eff (cd/A)	電圧 (V)	L (cd/A)	Eff (cd/A)
1	0.3	0	7.5	<1	<0.1	15.2	<10	<0.1
2	0.3	0.2	6.4	21.6	1.08	12.5	1523	1.52
3	0.3	0.3	4.2	68	3.39	8.9	3672	3.58
4	0.3	0.5	4.1	60.2	3.01	8.5	3236	3.24
5	0.3	0.7	4.1	58.4	2.92	9.9	3256	3.25
6	0.3	1.0	4.1	62.9	3.15	10.0	3220	3.22

【0038】これらの実施例では、LiF層の厚さを0.3nmで一定にしたまま、A1層の厚さを0〜1.0nmの間で変化させた。例1はA1層のない対照用装置である。この対照用装置のE.L特性は、A1層を含むE.L装置(例2〜6)よりも劣ることがわかる。極薄LiF/A1層を電子注入界面にすると、電流密度が高い場合と低い場合で駆動電圧が顕著に低下した。LiF/A1系電子注入界面を用いると、E.L輝度及び発光効率が著しく高くなる。同様の効果は、仕事関数が高い別のカソード材料(例、Au)を用いた場合にも認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の実施態様による有機E.L装置の概略図である。ここでは、電子注入層が光反射性カソードとE.L媒体の有機電子輸送層との間に形成され、透光性アノード及び透光性基材を通して発光する。

【図2】本発明の第二の実施態様による有機E.L装置の

概略図である。ここでは、電子注入層が透光性カソードとE.L媒体の有機電子輸送層との間に形成され、光反射性アノードが設けられ、当該カソードを通して発光する。

【図3】本発明の第三の実施態様による有機E.L装置の概略図である。ここでは、電子注入層が透光性カソードとE.L媒体の有機電子輸送層との間に形成され、光反射性アノードが設けられ、透光性カソード及び透光性基材を通して発光する。

【図4】本発明の第四の実施態様による有機E.L装置の概略図である。ここでは、電子注入層が光反射性カソードとE.L媒体の有機電子輸送層との間に形成され、透光性アノードを通して発光する。

【図5】図5(A)〜(C)は、図3に示した装置の透光性カソードと有機電子輸送層との間に配置された電子注入層の構成の変型を示す断面図である。

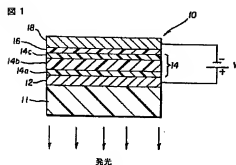


## 【符号の説明】

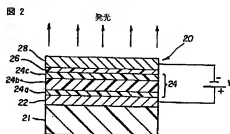
- 10、20、30、40…有機EL装置  
 11、31…透光性基材  
 12、42…透光性アノード  
 14…有機EL媒体構造体／有機発光構造体  
 14a、24a、34a、44a…有機正孔輸送層  
 14b、24b、34b、44b…有機発光層  
 14c、24c、34c、44c…有機電子輸送層  
 16、26、36、46…電子注入層  
 18、48…光反射性カソード

- 21、41…基材  
 22、32…光反射性アノード  
 24、34、44…有機EL媒体構造体  
 28、38…透光性カソード  
 31…透光性基材  
 36a…アルミニウム薄膜  
 36h…ハロゲン化合物薄膜  
 37…想定境界線  
 V…電源

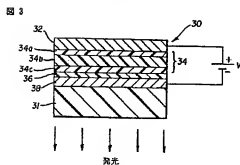
【図1】



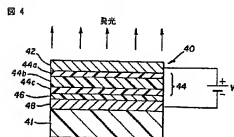
【図2】



【図3】

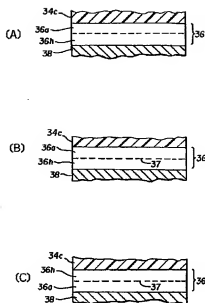


【図4】



【図5】

図 5



フロントページの続き

(72)発明者 マックス ギャレット メイソン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14450、  
フェアポート、フォックスボロ レーン

(72)発明者 チン ワン タン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625、  
ロチェスター、パーク レーン 176